

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Januar 2004 (08.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/003528 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: G01N 21/71

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006705

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Juni 2003 (25.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 29 498.4 1. Juli 2002 (01.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E. V. [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NOLL, Reinhard [DE/DE]; REINHARD NOLL, Brandenhofer Weg 72, 52066 Aachen (DE); STEPPUTAT, Michael [DE/DE]; Sebastianstrasse 8, 52066 Aachen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR CARRYING OUT EMISSION SPECTROMETRY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG DER EMISSIONSSPEKTROMETRIE

(57) Abstract: The invention relates to a method and a device for carrying out emission spectroscopy, in particular laser emission spectroscopy. According to said method, a pulsed laser beam is automatically focussed on a workpiece to generate a laser-induced plasma, the radiation emitted from the plasma is detected and an elemental analysis is performed using the captured radiation spectrum. The invention is characterised in that a laser beam impingement is carried out with a variable pulse interval ΔT , that prior to the plasma generation, additional geometric parameters P 1, P 2 ... PN of a potential measurement location on the workpiece surface, in addition to the distance d of the autofocus lens from said workpiece surface are determined and in that an elemental analysis is only performed for the potential measurement locations, at which at least one of the additional geometric parameters lies within a predefined tolerance range [T1..T2].

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Durchführung der Emissionsspektroskopie, insbesondere der Laser-Emissionsspektroskopie, bei dem ein gepulster Laserstrahl zur Generierung eines laserinduzierten Plasmas automatisch auf ein Werkstück fokussiert wird, und bei dem die vom Plasma emittierte Strahlung detektiert und mit dem erfassten Strahlungsspektrum eine Elementanalyse durchgeführt wird. Die vorgeschlagenen Verbesserungen bestehen zum einen darin eine Laserstrahlbeaufschlagung mit variablem Pulsabstand ΔT vorzunehmen, um zum anderen darin, vor der Plasma-Generierung neben dem Abstand d der Autofokussieroptik zur Werkstückoberfläche zusätzliche Geometrie-Parameter P 1, P 2 ... PN eines potentiellen Messortes auf der Werkstückoberfläche zu bestimmen, und nur für diejenigen potentiellen Messorte eine Elementanalyse durchzuführen, bei denen sich mindestens einer der zusätzlichen Geometrie-Parameter innerhalb eines vorgegebenen Toleranzbereichs < T 1. . T 2 > befindet.

WO 2004/003528 A2

Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung der Emissionsspektrometrie

5

Anmelderin:**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten For-
schung e.V.**

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur quantitativen und qualitativen Multi-Elementanalyse von bewegten Messobjekten mit der Emissionsspektrometrie, vor-
zugsweise der Laser-Emissionspektrometrie.

Stand der Technik

Bei der Laser-Emissionsspektrometrie wird die Konzentration einzelner chemischer Elemente in einer Probe dadurch bestimmt, dass mit Hilfe eines fokussierten Laserstrahls ein
20 Plasma auf der Oberfläche des Messobjekts erzeugt wird, und die Konzentration des betrachteten Elements in der Probe unter Verwendung der elementspezifischen Emissionen des laserinduzierten Plasmas bestimmt wird.

In Fig. 1 sind die bei der Erzeugung des laserinduzierten
25 Plasmas auf der Oberfläche des Messobjekts bedeutsamen Größen dargestellt. Eine Fokussieroptik 1 fokussiert einen gepulsten Laserstrahl 2 mit der Propagationsrichtung 3 auf ein Oberflächenenelement 4 des Messobjekts. Das Koordinatensystem ist so gewählt, dass die Propagationsrichtung 3 des Laser-
30 strahls 2 antiparallel zur z-Achse verläuft. Die Normale 5 des Oberflächenenelements 4 schließt mit der z-Achse bzw. der Laserstrahlachse einen Winkel α ein. Der Durchstoßpunkt 6 der Propagationsrichtung 3 mit dem Oberflächenenelement 4 ist

das Zentrum der Projektion 7 des Laserstrahlquerschnitts auf das Flächenelement 4. Der Abstand der Fokusebene 8 des Laserstrahls 2 vom Durchstoßpunkt 6 wird mit Δs bezeichnet. Liegt die Fokusebene 8 von der Fokussieroptik aus gesehen hinter dem Durchstoßpunkt 6, so entspricht dies positiven Werten für Δs . Typischerweise wird Δs positiv gewählt. Der Abstand der Fokussieroptik 1 vom Durchstoßpunkt 6 werde mit d bezeichnet.

Die Emission des entstehenden laserinduzierten Plasmas am Ort 6 wird von der Empfangsoptik der Detektoreinheit 9 gesammelt und in ein Spektrometer geführt. Die Detektoreinheit des Spektrometers bestimmt hierbei für ein definiertes Zeitfenster die zeitintegrierte Emission der betrachteten Spektrallinien. Für jedes Analytelement wird dann mit Hilfe einer Kalibrierfunktion aus den abschnittsweise zeitlich integrierten Emissionen der betrachteten Spektrallinien die Konzentration des Analyten in der Probe bestimmt. Hierzu ist es bekannt, die Eingangsgröße der Kalibrierfunktion aus dem Verhältnis der Emission einer betrachteten Analytlinie zu einer Kombination der Emissionen anderer Spektrallinien bzw. eines für die Gesamtemission des Plasmas repräsentativen Messsignals zu berechnen.

Die Laser-Emissionsspektrometrie kann wahlweise mit fester oder mit variabler Brennweite der Fokussieroptik betrieben werden.

Bei der Laser-Emissionsspektrometrie mit Fokussieroptiken festgehaltener Brennweite muss das Messobjekt bis auf wenige Millimeter genau positioniert werden, um mittels einer zuvor erstellten Kalibrierung eine quantitative Aussage über Analytkonzentrationen im Material des Messobjekts zu gewinnen. Bei einer Änderung der Probenposition relativ zur

- feststehenden Fokuslage des Laserstrahls oder einer Änderung der Neigung des Oberflächenelements 4 ändert sich der detektierte Raumwinkel der Plasmaemission bedingt durch den veränderten Abstand der Probenoberfläche zur festgehaltenen Position der Empfangsoptik der Detektoreinheit 9 oder durch eine partielle Abschattung des laserinduzierten Plasmas durch das Messobjekt. Diese Veränderung kann teilweise dadurch kompensiert werden, dass das Verhältnis des Messsignals der betrachteten Emissionslinie zu einer Kombination von anderen Linienemissionssignalen und einem zur Gesamtemission des betrachteten Plasmas proportionalen Signals ausgewertet wird. Dieses Verfahren wird als "Referenzierung" oder "interne Standardisierung" bezeichnet.
- Ein weiterer systematischer Fehler ergibt sich ferner aus einer veränderten Charakteristik der Emission des laserinduzierten Plasmas. Eine quantitative Aussage über Analytkonzentrationen im Material des Messobjekts wird dadurch erschwert oder unmöglich gemacht bzw. die gemessene Analytkonzentration ist fehlerbehaftet.

Die letztgenannte Fehlerursache kann zum Teil durch den Einsatz einer Autofokuseinheit in Verbindung mit einem gepulsten Laser festgehaltener Repetitionsrate behoben werden, so wie es M. Stepputat et. al, VDI-Berichte, 1667, 35-40 (2002) lehren. Die Autoren schlagen hierbei vor, in der Autofokuseinheit den Abstand zur Probenoberfläche mit einem Laser-Triangulationssensor zu bestimmen und die Fokuslage des Analyselasers auf diesen Abstand einzustellen. In dieser Anordnung sind der Laserstrahl der Triangulationseinheit und der Laserstrahl des Analyselasers coaxial angeordnet.

Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt das technische Problem zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Emissionsspektrometrie, insbesondere der Laser-Emissionsspektrometrie, mit verbesserter Messgenauigkeit bereitzustellen, und zwar insbesondere für die emissionsspektrometrische Erfassung bewegter Objekte.

Der Lösung dieses technischen Problems erfolgt durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche. Vorteilhafte Weiterbildungen werden durch die abhängigen Ansprüche angegeben.

Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass sich dieses technische Problem durch ein Verfahren lösen lässt, dass vor der Plasma-Generierung neben dem Abstand d der Autofokussieroptik zur Werkstückoberfläche zusätzliche Geometrie-Parameter P_1 , $P_2 \dots P_N$ eines potentiellen Messortes auf der Werkstückoberfläche bestimmt werden, und nur für diejenigen potentiellen Messorte eine Elementanalyse durchgeführt wird, bei denen sich mindestens einer der zusätzlichen Geometrie-Parameter innerhalb eines vorgegebenen Toleranzbereichs $[T_1 \dots T_2]$ befindet.

Die vorgeschlagene Lösung beruht auf der Erkenntnis, dass nach dem Stand der Technik stets auch Messorte auf dem Messobjekt erfasst werden, deren Oberfläche in geometrischer Hinsicht ungeeignet für eine quantitative Messung ist. Eine möglichst genaue Messung setzt nämlich voraus, dass die geometrische Beschaffenheit des Messortes weitgehend identisch zu derjenigen ist, welche bei der Aufnahme der Kalibrierkurve vorgelegen hat. Wurde die Kalibrierkurve bei Geometrie-Parametern P_1 , $P_2 \dots P_N$ gemessen, so erfüllt sie nämlich nur dann ihre Sollfunktion der Kalibrierung exakt, wenn - bei ansonsten festgehaltenen Parametern, wie insbesondere den

Laserparametern - bei der Vermessung eines Messobjekts dieselben Geometrie-Parameter vorliegen.

- In Annäherung an dieses Optimum wird in diesem Sinne vorgeschlagen, dass in einem ersten Schritt ein Toleranzbereich
- 5 [T1 .. T2] für die Geometrie-Parameter P1, P2 .. PN vorgegeben wird, welche jeweils die bei der Kalibriermessung vorgelegenen Geometrie-Parameter möglichst gut repräsentieren. Mit anderen Worten sollen die vorgegebenen Geometrie-Parameter bezüglich Art und Toleranzbereich denjenigen Geo-
- 10 metrie-Parametern entsprechen, bei denen die Kalibrierkurve aufgenommen wurde. Die Breite des Toleranzbereichs der Geometrie-Parameter ergibt sich aus den Anforderungen der Applikation an die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung und aus der Beschränkung durch die verwendeten Komponenten.
- 15 In einem zweiten Schritt werden dieselben Geometrie-Parameter P1, P2 .. PN an potentiellen Messorten des Werkstücks gemessen.

- Im Autofokusbetrieb wird ohnehin fortlaufend als ein Geometrie-Parameter der Abstand d der Autofokussieroptik zur Werkstückoberfläche bestimmt. Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird daher nur für diejenigen potentiellen Messorte eine Elementanalyse durchgeführt, bei denen sich mindestens
- 20 einer der zusätzlichen Geometrie-Parameter innerhalb eines vorgegebenen Toleranzbereichs [T1 .. T2] befindet.

- 25 Vorzugsweise ist einer der Geometrie-Parameter der Abstand d zwischen Fokussieroptik und Werkstückoberfläche. Auch dieser Abstand d sollte in diesem Sinne innerhalb eines durch die Kalibriermessung definierten Toleranzbereiches liegen wobei hervorgehoben werden soll, dass der Toleranzbereich für den
- 30 Parameter d unabhängig von dem Bereich ist, innerhalb dessen die Autofokuseinrichtung noch zuverlässig arbeitet.

Es ist ferner von Vorteil, wenn als Geometrie-Parameter die am potentiellen Messort vorliegende Neigung α der Werkstückoberfläche bzgl. der Laserstrahlachse bestimmt wird. Durch die Einstellung dieses Parameters innerhalb eines Toleranzbereichs wird explizit berücksichtigt, dass das Emissionspektrum des Plasmas von der Neigung am Messort abhängig ist. Die systematische Berücksichtigung dieser Abhängigkeit führt wunschgemäß zu einer Steigerung der Messgenauigkeit.

Gemäß vorstehenden Ausführungen sollte die relevanten Geometrie-Parameter d und α innerhalb eines Toleranzbereichs liegen:

$$d_u \leq d \leq d_o$$

$$-\alpha_{\max} \leq \alpha \leq \alpha_{\max}$$

Diese Parameter definieren insofern ein Prozessfenster hinsichtlich der Geometrie-Parameter innerhalb dessen die Emissionspektrometrie betrieben wird. Selbstverständlich kann diese Vorgehensweise bei Bedarf auch auf mehr relevante Geometrie-Parameter verallgemeinert werden.

Um zu verifizieren, dass die Messorte tatsächlich Geometrie-Parameter innerhalb des Messfensters aufweisen ist vorgesehen, dass vor der Plasmainduzierung von zumindest einem Teilbereich der Werkstückoberfläche das Oberflächenprofil mittels eines Triangulationsverfahrens bestimmt wird, und aus dem Oberflächenprofil die zusätzlichen Geometrie-Parameter errechnet werden. Mit den auf diese Weise bestimmten Ist-Werten für die relevanten Geometrie-Parameter erfolgt ein Vergleich mit den vorgegebenen Sollwerten bzw. wird überprüft, ob mindestens ein Geometrie-Parameter des Messortes innerhalb des vorgegebenen Toleranzbereichs fällt. Die Genauigkeit des Messergebnisses wird zunehmend gesteigert.

gert, wenn alle Geometrie-Parameter innerhalb des Toleranzbereichs liegen.

Um eine automatische Selektion geeigneter Messpunkte zu ermöglichen sind Mittel zur Vermessung der Probenoberfläche vorgesehen die auch quer zur Bewegungsrichtung des Messobjekts messen. So kann beispielsweise im erfindungsgemäßen Verfahren der Abstand d zwischen dem Oberflächenelement 4 und der Fokussieroptik 1 mit Hilfe einer Triangulationseinheit 17 bestimmt werden, siehe Fig. 4a. Die Anordnung der dabei erfassten Oberflächenpunkte 15 des Messobjekts ist in Fig. 4b schematisch dargestellt. Eine Triangulationseinheit 17 misst zeitgleich oder zeitlich hintereinander die senkrechten Abstände s_1 , s_2 , s_3 etc. von einer Referenzebene zu diskreten Messpunkten 15, welche sich auf der Oberfläche des Messobjekts befinden. Die Triangulationseinheit kann beispielsweise durch einen laserbasierten Lichtschnitt-Sensor, eine Multi-Punkt-Triangulationseinheit oder mehrere Triangulationssensoren realisiert werden. Der Abstand DT der Linien 14 und 14' zueinander ist dabei durch die Messrate der Triangulationseinheit und die Geschwindigkeit der Oberfläche des Messobjekts 4' bestimmt. Der Verlauf der Probenoberfläche 4' zwischen den erfassten Triangulationsmesspunkten 15 wird durch Interpolation bestimmt.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass das erfindungsgemäße Verfahren mit Gewinn bei der Untersuchung bewegter Objekte eingesetzt werden kann. So kann eine Vermessung von Teilen auf einem Band erfolgen die sich am Analyselaser vorbeibewegen, so beispielsweise Aluminium- oder Elektroschrottteile.

Der Messbetrieb erfolgt derart, dass nur für diejenigen potentiellen Messorte eine Elementanalyse durchgeführt wird, bei denen sich mindestens einer der zusätzlichen Geometrie-Parameter innerhalb eines vorgegebenen Toleranzbereichs [T1

.. T2] befindet. Hierfür können entweder die Daten von ungeeigneten Messorten verworfen werden, oder aber es wird nur an denjenigen Orten ein Plasma induziert, an denen die vorbestimmten Geometrie-Parameter im Toleranzbereich liegen. Im
5 letztgenannten Fall wird günstigerweise für den Fall, dass kein geeigneter Messort vorliegt, nur ein Pumpimpuls, aber kein Laserpuls ausgelöst. Die thermische Stabilität des Lasers wird dadurch erhöht.

Weiterhin kann vorgesehen sein, dass der Laserstrahl quer
10 zur Bewegungsrichtung des Messobjekts abgelenkt wird. Auf diese Weise können nicht nur potentielle Messorte in Vorschubrichtung des Analyselasers gewählt werden, sondern auch Messorte senkrecht zu dieser Vorschubrichtung. Dies erhöht die Anzahl der verwertbaren Messpunkte auf der Oberfläche
15 des Messobjekts, und erhöht so die Richtigkeit und Zuverlässigkeit der Analyse und der Identifikation.

Insbesondere bei kleinen, sich schnell relativ zum Laserstrahl bewegendenden Messobjekten besteht die Gefahr, dass insgesamt nur wenig geeignete Messpunkte gefunden werden. Für
20 diesen Fall ist das Messergebnis mit einem beachtlichen statistischen Fehler behaftet. Um die Messgenauigkeit zu steigern wird in einem weiteren Aspekt der Erfindung vorgeschlagen, das Verfahren zur Durchführung der Emissionsspektrometrie, insbesondere zur Durchführung der Laser-Emissionsspektrometrie, bei welchem ein gepulster Laserstrahl zur Ge-
25 nerierung eines laserinduzierten Plasmas automatisch auf ein Werkstück fokussiert wird, und bei dem die vom Plasma emittierte Strahlung detektiert und mit dem erfassten Strahlungsspektrum eine Elementanalyse durchgeführt wird, so
30 durchzuführen, dass die Laserstrahlbeaufschlagung mit variablem Pulsabstand ΔT vorgenommen wird.

Der Pulsabstand kann hierbei zunächst so gewählt werden, dass für eine größere Relativgeschwindigkeit zwischen Analyselaser und Messobjekt der Pulsabstand verkleinert wird, und für eine kleinere Relativgeschwindigkeit vergrößert wird. Ebenso kann für kleinere Messobjekte der Pulsabstand kleiner gewählt werden um die Wahrscheinlichkeit zu erhöhen eine Messung vornehmen zu können. Die dadurch erzielte größere Anzahl von ermöglichten Messungen verbessert die statistische Genauigkeit des Analyseergebnisses.

10 Bevorzugt wird bei der Pulsvariation ein Pulsabstand gewählt, dessen Wert innerhalb eines vorgegebenen Toleranzbereichs $[\Delta T^{\min} \dots \Delta T^{\max}]$ liegt. Dies erhöht die Zuverlässigkeit und Stabilität des Systems.

Der zeitliche Abstand zwischen zwei Laserpulsen wird mit ΔT bezeichnet und ist typischerweise konstant. Er kann jedoch bei einem Lasersystem in einem eingeschränkten Bereich variiert werden. Mögliche Einschränkungen für den einzustellenden Pulsabstand und damit die momentane Repetitionsrate des Analyselasers können beispielsweise eine vergrößerte Streuung der Pulsenergie, eine Veränderung der thermischen Stabilität des Analyselasers und dadurch bedingte Änderungen des Strahlprofils oder der Strahlrichtung, oder eine Überschreitung der Grenzwerte der Pumpelektronik für die Erzeugung von Pumpulsen des Lasermediums sein.

25 Die Pulsvariation wird vorteilhafterweise derart vorgenommen, dass für den Fall, dass eine geeignete Erfassungseinrichtung wie beispielsweise eine Lichtschranke, eine Triangulationseinheit oder dergleichen ein Messobjekt erfasst, ein kleinerer Pulsabstand für den Analyselaser gewählt wird als für den Fall, dass kein Messobjekt erfasst wird. Diese Vorgehensweise führt dazu, dass bei Vorhandensein eines Messobjekts möglichst viele Messungen vorgenommen werden was

die statistische Messgenauigkeit steigert. Erfasst der Analyselaser hingegen kein Messobjekt so wird der Pulsabstand vergrößert wodurch der Laser thermalisieren kann.

Die oben beschriebene Erfassung zusätzlicher Geometrie-Parameter und die Durchführung einer Messung nur an denjenigen Orten, an denen mindestens einer der zusätzlichen Geometrie-Parameter innerhalb eines vorgegebenen Toleranzbereichs liegt, kann nun alternativ oder kumulativ zur vorstehend vorgeschlagenen Pulsvariation erfolgen. Werden beide Verfahrenverbesserungen durchgeführt, so bedeutet dies, dass für den Fall, dass eine geeignete Messposition vom Analyselaser erfasst wird, ein kleinerer Pulsabstand gewählt wird als für den Fall, dass keine geeignete Messposition erfasst wird. Eine geeignete Messposition ist hierbei eine Messposition, deren vorgegebene Geometrie-Parameter innerhalb des vom Anwender gewählten Prozessfensters liegen. Optimal ist es daher zunächst, wenn im ersten Fall als Pulsabstand ΔT^{\min} , und im zweiten Fall ΔT^{\max} gewählt wird.

Allerdings muss auch beachtet werden, dass im Falle eines längeren Laserbeschusses mit dem Pulsabstand ΔT^{\min} bzw. maximaler Repetitionsrate der Laser thermisch stark belastet wird. Für diesen Fall ist es zur Gewährleistung eines stabilen Systems erforderlich, den mittleren Pulsabstand ΔT_{Mittel} auf den Sollwert ΔT_{Soll} einzuregeln wofür bekannte Regelverfahren eingesetzt werden können. Mit anderen Worten variiert der im zeitlichen Mittel vorliegende Pulsabstand ΔT_{Mittel} um den Sollwert ΔT_{Soll} .

Ebenso ist vorgesehen, dass für den Fall, dass sich kein Messobjekt an der Messposition befindet, den Pulsabstand mit bekannten Regelverfahren auf den Sollwert ΔT_{Soll} des Lasersystems einzuregeln. Der Sollwert ΔT_{Soll} ist der Pulsabstand,

der für den Betrieb mit festgehaltener Repetitionsrate spezifiziert ist. Befindet sich allerdings ein Messobjekt an der Messposition, wird der Pulsabstand für jeden Puls individuell gewählt. Dabei wird der Pulsabstand immer innerhalb
 5 eines system- und applikationsspezifischen Bereichs $[\Delta T_{\min}, \Delta T_{\max}]$ eingestellt, welcher auch von den Pulsabständen der zuvor abgegebenen Pulse abhängt. Für jeden einzelnen Pulsabstand ΔT werden die möglichen Extremwerte ΔT_{\min} und ΔT_{\max} neu bestimmt, bzw. wird der Pulsabstand ΔT für jeden Puls indi-
 10 viduell eingestellt. Dabei gehen die gerätebedingten Extremwerte ΔT_g^{\min} und ΔT_g^{\max} für einen einzelnen Pulsabstand ΔT sowie der mittlere Pulsabstand $\Delta T_{\text{mittel}, N}$ über die letzten N erzeugten Laserpulse ein. Die Pulsabstände ΔT der Laserpulse werden immer so gewählt, dass der mittlere Pulsabstand
 15 $\Delta T_{\text{mittel}, N}$ über die letzten N Pulse immer einen Wert innerhalb des Bereichs $[\Delta T_{\text{mittel}, N}^{\min}, \Delta T_{\text{mittel}, N}^{\max}]$ annimmt. Zusammengefasst kann dies durch folgende Ausdrücke beschrieben werden:

$$\Delta T \in [\Delta T_{\min}, \Delta T_{\max}]$$

$$20 \quad \Delta T_{\text{mittel}, N} \in [\Delta T_{\text{mittel}, N}^{\min}, \Delta T_{\text{mittel}, N}^{\max}]$$

Befindet sich ein Messobjekt in Messposition, werden die Werte für ΔT_{\min} und ΔT_{\max} nach den folgenden Regeln bestimmt:

$$\Delta T_{\min} = \Delta T_g^{\min} \quad \text{für } \Delta T_{\text{mittel}, N} > \Delta T_{\text{mittel}, N}^{\min}$$

$$\Delta T_{\min} = \Delta T_g^{\max} \quad \text{für } \Delta T_{\text{mittel}, N} \leq \Delta T_{\text{mittel}, N}^{\min}$$

$$25 \quad \Delta T_{\max} = \Delta T_g^{\max} \quad \text{für } \Delta T_{\text{mittel}, N} < \Delta T_{\text{mittel}, N}^{\max}$$

$$\Delta T_{\max} = \Delta T_g^{\min} \quad \text{für } \Delta T_{\text{mittel}, N} \geq \Delta T_{\text{mittel}, N}^{\max}$$

Die oben beschriebene Einschränkung der möglichen Pulsabstände ΔT führt dazu, dass bei einem Messobjekt, welches sich mit konstanter Geschwindigkeit v senkrecht zur Strahlpropagationsrichtung 3 an dem Analysesystem vorbeibewegt, nicht jeder beliebige Oberflächenpunkt auf der Probenoberfläche gemessen werden kann. Vielmehr ergibt sich das in Fig. 2 dargestellte Raster von möglichen Messbereichen 10 und 10' auf der Probenoberfläche 4'. Die Länge MX eines Messbereichs 10' ergibt sich aus den Beschränkungen der Pulsabstände ΔT . Der Abstand 11 vom letzten Auftreffort 12 des Analyselasers 19 im Messbereich 10 zum Anfang des folgenden Messbereichs 10' ergibt sich aus dem minimal einstellbaren Pulsabstand ΔT_{\min} in Verbindung mit der Geschwindigkeit des Messobjekts v zu $v \times \Delta T_{\min}$. Analog ergibt sich das Ende des Messbereichs 10' in einem Abstand 13 von der Messposition 12 aus dem maximal einstellbaren Pulsabstand ΔT_{\max} in Verbindung mit der Geschwindigkeit des Messobjekts v zu $v \times \Delta T_{\max}$.

Fig. 3 zeigt beispielhaft den Messbereich 10' in der yz -Ebene in rechteckiger Gestalt. Die Höhe des Messbereichs 10' in z -Richtung wird mit MZ bezeichnet und ist durch die minimal und maximal einstellbaren Abstände d_u , und d_o des Durchstoßpunktes 6 zur Fokussieroptik 1 gegeben. Die Breite MY des Messbereichs 10' ist durch den mit der Fokussieroptik maximal einstellbaren Strahlablenkwinkel γ und den minimal einstellbaren Abstand d_u , als Grenze des vertikalen Fokussierbereichs MZ bestimmt. Die Breite MY ist dabei so gewählt, dass für jede y -Koordinate innerhalb MY innerhalb des maximalen Strahlablenkwinkels γ jede vertikale Position z innerhalb des Fokussierbereichs MZ erreicht werden kann.

Es wird angestrebt, innerhalb des Messfensters 10' die nächstmögliche Messposition 12' so zu lokalisieren, dass die oben genannten Parameter Pulsabstand ΔT , Abstand y , Abstand d und der Neigungswinkel α im Prozessfenster liegen, und die
5 nächste Messung nur an dieser Position durchgeführt wird. Das Prozessfenster ist somit definiert als

$$d_u \leq d \leq d_o$$

$$-\alpha_{\max} \leq \alpha \leq \alpha_{\max}$$

$$y_u \leq y \leq y_o$$

10 $\Delta T_{\min} \leq \Delta T \leq \Delta T_{\max}$

Um den einzelnen Laserpuls an den so zu bestimmenden optimalen Messpositionen 12, 12' positionieren zu können, wird der Zeitpunkt der Erzeugung des Laserpulses durch die Systemsteuerung ermittelt und der Strahl des Analyselasers mit
15 einer Strahlablenkeinheit quer zur Vorschubrichtung - d.h. in y -Richtung - positioniert. Durch dieses Verfahren wird die Anzahl der verwertbaren Messungen auf bewegten Teilen gegenüber dem Stand der Technik erheblich gesteigert.

Der Veranschaulichung der Verfahrensdurchführung dient Fig.
20 5. An der Position x_A wird zum Zeitpunkt t_A die Oberfläche 4' des Messobjekts 16 durch die Triangulationseinheit 17 erfasst. Für jede gemessene Linie 14 werden die Abstandswerte s der Triangulationsmesspunkte 15 zur Autofokus-Regelung 18 übertragen. Die Autofokus-Regelung bestimmt dann im nächsten
25 gültigen Messbereich 10' mit Hilfe des interpolierten Oberflächenverlaufs den nächstmöglichen Messpunkt 12', dessen Parameter ΔT , d und α . im gültigen Prozessfenster liegen. Die Suche im nächsten Messfenster 10' nach einer Messposition 12' mit gültigem Prozessfenster wird dabei vorzugsweise

von kleinen zu großen ΔT und dabei für jedes ΔT von kleinen zu großen Abständen zur y-Koordinate der Messposition 12 des vorhergehenden Messbereichs 10 gesucht. Somit werden Messpunkte bevorzugt, die im Rahmen des möglichen Messbereichs 10' einen minimalen räumlichen Abstand zum vorherigen Puls haben. Damit wird immer die im Rahmen der Applikation maximal mögliche Anzahl von Messpunkten 12, 12' auf der Probenoberfläche 4' realisiert.

10 Kann im Messbereich 10' keine Messposition 12' im Prozessfenster gefunden werden, wird ein Pumpimpuls des Lasers, aber kein Laserpuls ausgelöst. Der einzustellende Pulsabstand ΔT wird dabei folgendermaßen bestimmt:

$$\Delta T = \Delta T_g^{\min} \quad \text{für } \Delta T_{\text{mittel},N} > \Delta T_{\text{Soll}}$$

$$\Delta T = \Delta T_g^{\max} \quad \text{für } \Delta T_{\text{mittel},N} \leq \Delta T_{\text{Soll}}$$

15 Damit wird die thermische Stabilität des Lasersystems erhöht und gleichzeitig der mittlere Pulsabstand $\Delta T_{\text{mittel},N}$ auf den Sollwert ΔT_{Soll} geregelt. Wurden bereits für eine definierte Anzahl von Pulsen nur Pumpimpulse, aber keine Laserpulse ausgelöst, und soll erneut nur ein Pumpimpuls ausgelöst werden, 20 so wird ein Laserpuls ausgelöst, dessen zugehörige Messwerte aber verworfen werden. Die thermische Stabilität des Lasers wird durch diese "Blimpulse" erhöht.

Fig. 6 zeigt die beschriebene Regelung der Pulsabstände für die Messung an einem Messobjekt exemplarisch in der xz-Ebene. Dabei ist die x-Achse durch eine äquivalente Zeitachse (t-Achse) wiedergegeben. Die Bezeichnung P steht für einen ausgelösten Pumpimpuls, L für einen ausgelösten Laserpuls. Zu den Zeitpunkten t_1 und t_2 befindet sich kein Messobjekt an der Messposition und die Pulsabstände werden 25

zu ΔT_{Soll} gewählt. Es werden Pumppulse P, aber keine Laserpulse L ausgelöst. Zu den Zeitpunkten t_3 und t_4 ist das Messobjekt in Position, die Oberfläche liegt in den Messbereichen 10^3 , 10^4 und beide Pulsabstände werden zu ΔT_g^{min} gewählt. Dies soll möglichst viele aufeinanderfolgende Messungen ermöglichen. Es werden Pumppulse P und Laserpulse L ausgelöst. Zum Zeitpunkt t_5 kann keine Messposition im Messbereich 10^5 gefunden werden und daher wird ein Pulsabstand von ΔT_g^{max} eingestellt. Es wird ein Pumpuls P, aber kein Laserpuls L ausgelöst. Zum Zeitpunkt t_9 sind bereits drei Messungen zu den Zeitpunkten t_6 bis t_8 mit einem Pulsabstand von ΔT_g^{min} durchgeführt worden und der mittlere Pulsabstand über drei Pulse hat bereits den Grenzwert $\Delta T_{\text{mittel},3}$ erreicht. Daher ergibt sich der minimal einstellbare Pulsabstand ΔT_{min} zu ΔT_g^{max} und der Pulsabstand ΔT kann nur zu ΔT_g^{max} eingestellt werden. Es wird eine geeignete Messposition gefunden, und es werden ein Pump- und ein Laserpuls mit einem Pulsabstand von ΔT_g^{max} ausgelöst. Zum Zeitpunkt t_{12} kann im Messbereich 10^{12} keine Position gefunden werden, deren Parameter im Prozessfenster liegen. Hier ist der Winkel α der Oberflächennormalen zu groß oder die Oberflächenelemente liegen außerhalb des vertikalen Messbereichs MZ. Da für die mittlere Pulsdauer $\Delta T_{\text{mittel},3} < \Delta T_{\text{Soll}}$ gilt, wird der Pulsabstand auf ΔT_g^{max} gesetzt. Zum Zeitpunkt t_{14} ist das Messobjekt nicht mehr an der Messposition und die Pulsabstände werden wieder auf ΔT_{Soll} eingeregelt.

Für die ermittelte nächstmögliche Messposition 12' werden die Parameter ΔT , y und d zum Zeitpunkt t_B der Ankunft des Messobjekts 16 an der Messposition x_B zur Fokussierung des Laserstrahls 2 durch die Fokussieroptik 1 auf die Oberfläche 4' des Messobjekts 16 genutzt. Die Fokussieroptik 1, beste-

hend aus der Autofokus-Optik 1a und der Strahlablenkeinheit 1b, fokussiert den Laserstrahl 2 des Analyselasers 19 an der Messposition x_B auf die Probenoberfläche 4', siehe hierzu Fig. 5.

- 5 Zur Einstellung der Position des Laserfokus wird wie folgt vorgegangen. Der vertikale Abstand d wird durch die Autofokus-Optik 1a eingestellt. Der einstellbare vertikale Messbereich ist MZ. Die Stellgröße der Autofokus-Optik wird dabei so gewählt, dass Δs über alle Messungen konstant ist. Die
- 10 y-Koordinate der nächsten Messposition 12' wird durch die Strahlablenkungseinheit 1b eingestellt. Der einstellbare Bereich für diesen horizontalen Versatz ist MY. Die x-Koordinate der nächsten Messposition 12' wird durch den Zeitpunkt der Messung eingestellt. Die Länge des einstellbaren
- 15 Messbereichs 10' ist MX.

Die Autofokus-Optik 1a kann zum Beispiel mit einem Doppellinsensystem, bestehend aus einer konkaven und einer konvexen Linse, realisiert werden, wobei der Abstand der Fokuslage zur Fokussieroptik 1 durch Bewegung der konkaven Linse

20 parallel zur optischen Achse variiert werden kann. Die Ablenkeinheit 1b kann beispielsweise mittels eines X/Y-Scannersystems in Verbindung mit einem F-Theta Objektiv realisiert werden.

Die Emission des an der Messposition x_B entstehenden laserinduzierten Plasmas 6 wird von der Empfangsoptik der Detektoreinheit 9 gesammelt und in ein Spektrometer 20 geführt. Die Empfangsoptik der Detektoreinheit 9 ist so gestaltet, dass Plasmaemissionen im gesamten Messbereich $MX \times MY$ detektiert werden können, vgl. Fig. 3. Dies kann beispielsweise

30 durch ein Faserbündel erreicht werden, welches parallel zur y-Achse angeordnet am Messort einen linienförmigen Querschnitt besitzt, die Plasmaemission jedes möglichen Messorts

- detektieren kann, und dessen spektrometerseitiges Ende über die Querschnittswandlung auf den Eintrittsspalt des Spektrometers angepasst und vor diesem montiert ist. Die Dispersi-
onseinheit 20a des Spektrometers 20 zerlegt die detektierte
5 Plasmaemission spektral und die Detektoreinheit 20b des Spektrometers bestimmt für ein definiertes Zeitfenster die zeitintegrierte Emission der betrachteten Spektrallinien. Die durch den Winkel α bedingte Änderung der zeitintegrier-
ten Plasmaemission aller betrachteten Linienemissionen ge-
10 genüber einem Fall von zum Beispiel $\alpha=0^\circ$ wird durch eine Korrektur-Funktion $f(\alpha)$ korrigiert. Allgemeiner gesprochen wird für den Fall einer Abweichung eines gemessenen Nei-
gungswinkels α von einem vorgegebenen Wert α_K eine Korrektur des Emissionsspektrums vorgenommen.
- 15 Die Konzentration jedes betrachteten Analyten in der Probe wird mit Hilfe einer Kalibrierfunktion bestimmt. Hierzu be-
rechnet die Detektoreinheit 20b für jede laserinduzierte Plasmaemission die zu einer Analytlinie gehörigen referen-
zierten Einzelpulssignale. Diese berechnen sich aus dem Ver-
20 hältnis der korrigierten zeitintegrierten Emission der be-
trachteten Analytlinie zu einer Kombination der anderen kor-
rigierten Linienemissionen bzw. eines für die Gesamtemission des Plasmas repräsentativen Messsignals und dem durch die
Triangulationseinheit 17 bestimmten vertikalen Abständen s_1 ,
25 s_2 , s_3 Alle Analytlinien, deren abschnittsweise zeitin-
tegrierte Plasmaemission einen Wert außerhalb des jeweiligen Messbereichs einnehmen, werden verworfen. Für jede Analytli-
nie wird dann der Mittelwert aller zu dem Messobjekt 16 ge-
hörigen referenzierten Einzelpulssignale gebildet. Die Kon-
30 zentration des betrachteten Analyten in der Probe wird über
eine Kalibrierfunktion bestimmt, in die alle gemittelten re-
ferenzierten Einzelpulssignale der zugehörigen Analytlinien
eingehen. Die Gewichtung der gemittelten referenzierten Ein-

zelpulssignale der verschiedenen Analytlinien in der Kalibrierfunktion hängt dabei von den Werten der gemittelten referenzierten Einzelpulssignale selbst ab.

Die so für jedes Messobjekt bestimmten Analytkonzentrationen
5 werden von der Detektoreinheit 20b des Spektrometers an eine Anlagensteuerung 21 übertragen, welche diese beispielsweise zur Sortierung der Messobjekte, zur Verwechslungsprüfung oder zur Dokumentation für die Qualitätssicherung nutzt.

Bezugszeichenliste

- | | | |
|----|---------------------|---|
| 1 | Fokussieroptik | |
| 1a | Autofokus-Optik | |
| 1b | Strahlablenkeinheit | |
| 5 | 2 | Laserstrahl |
| | 3 | Propagationsrichtung |
| | 4 | Element der Probenoberfläche |
| | 4' | Oberfläche der Probe |
| | 5 | Oberflächennormale |
| 10 | 6 | Durchstoßpunkt |
| | 7 | Projektion des Laserstrahlquerschnitts auf das Oberflächenelement |
| | 8 | Fokusebene |
| | 9 | Detektoreinheit |
| 15 | 10,10' | Messbereich |
| | 11 | Abstand des letzten Messortes zum Anfang des folgenden Messbereichs |
| | 12,12' | Messposition |
| | 13 | Abstand des letzten Messortes zum Ende des folgenden Messbereichs |
| 20 | | |
| | 14,14' | Messlinien der Triangulationseinheit |

- 15 durch die Triangulationseinheit erfasster Punkt der
Probenoberfläche
- 16 Messobjekt
- 17 Triangulationseinheit
- 5 18 Autofokus-Regelung
- 19 Analyselaser
- 20 Spektrometer
- 20a Dispersionseinheit des Spektrometers
- 20b Detektoreinheit des Spektrometers
- 10 21 Anlagensteuerung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Durchführung der Emissionsspektrometrie,
insbesondere der Laser-Emissionsspektrometrie,

5 bei dem ein gepulster Laserstrahl zur Generierung eines
laserinduzierten Plasmas automatisch auf ein Werkstück
fokussiert wird,

10 bei dem die vom Plasma emittierte Strahlung detektiert
und mit dem erfassten Strahlungsspektrum eine Elementana-
lyse durchgeführt wird,

dadurch gekennzeichnet,

15 dass vor der Plasma-Generierung neben dem Abstand d der
Autofokussieroptik zur Werkstückoberfläche zusätzliche
Geometrie-Parameter $P_1, P_2 \dots P_N$ eines potentiellen Mess-
ortes auf der Werkstückoberfläche bestimmt werden,

20 und nur für diejenigen potentiellen Messorte eine Ele-
mentanalyse durchgeführt wird, bei denen sich mindestens
einer der zusätzlichen Geometrie-Parameter innerhalb ei-
nes vorgegebenen Toleranzbereichs $[T_1 \dots T_2]$ befindet.

25 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** dass
als Geometrie-Parameter der am potentiellen Messort vor-
liegende Neigungswinkel α der Werkstückoberfläche bzgl.
der Laserstrahlachse bestimmt wird.

30 3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet,** dass
für den Fall einer Abweichung eines gemessenen Neigungs-
winkels α von einem vorgegebenen Wert α_K eine Korrektur
des Emissionsspektrums vorgenommen wird

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass vor der Plasmainduzierung von zumindest einem Teilbereich der Werkstückoberfläche das Oberflächenprofil mittels eines Triangulationsverfahrens bestimmt wird, und aus dem Oberflächenprofil die zusätzlichen Geometrie-Parameter errechnet werden.
- 5
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass nur an denjenigen Orten ein Plasma induziert wird, an denen alle vorbestimmten Geometrie-
- 10 Parameter im Toleranzbereich liegen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die vorgegebenen Geometrie-Parameter bezüglich Art und Toleranzbereich denjenigen Geometrie-Parametern entsprechen, bei denen zuvor eine Kalibrier-
- 15 kurve aufgenommen wurde.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Laserstrahl quer zur Bewegungsrichtung des Messobjekts abgelenkt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass bewegte Teile auf einem Band vermessen werden
- 20
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass Aluminium- oder Elektroschrott vermessen wird.

10. Verfahren zur Durchführung der Emissionsspektrometrie, insbesondere zur Durchführung der Laser-Emissions-spektrometrie nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
- 5 bei dem ein gepulster Laserstrahl zur Generierung eines laserinduzierten Plasmas automatisch auf ein Werkstück fokussiert wird,
- bei dem die vom Plasma emittierte Strahlung detektiert
- 10 und mit dem erfassten Strahlungsspektrum eine Elementana-lyse durchgeführt wird,
- dadurch gekennzeichnet,**
- 15 dass die Laserstrahlbeaufschlagung mit variablem Pulsab-stand ΔT erfolgt
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet,** dass, dass die Werte von ΔT innerhalb eines vorgegebenen Toleranzbereichs $[\Delta T_{\min} \dots \Delta T_{\max}]$ liegen.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekenn-zeichnet,** dass für den Fall, dass eine Erfassungseinrich-tung ein Messobjekt erfasst ein kleinerer Pulsabstand ge-wählt wird als für den Fall, dass kein Messobjekt erfasst wird
- 25 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet,** dass für den Fall, dass die Erfassungs-einrichtung kein Messobjekt erfasst, ein Pumpuls, aber kein Laserpuls ausgelöst wird

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Pulsabstand ΔT für jeden Puls individuell eingestellt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass für jeden Puls die Grenzen des Toleranzbereichs ΔT_{\min} bzw. ΔT_{\max} individuell bestimmt werden
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass der im zeitlichen Mittel vorliegende Pulsabstand ΔT_{mittel} um einen Sollwert ΔT_{Soll} variiert.
- 10 17. Vorrichtung für die Emissionsspektrometrie, insbesondere für die Laser-Emissionsspektrometrie, mit einem Pulslaser zur Generierung eines laserinduzierten Plasmas auf einem Werkstück, einer Autofokuseinrichtung für den Laserstrahl, einem Detektor zur Erfassung der vom Plasma
- 15 emittierten Strahlung, und mit einer Einrichtung zur Durchführung einer Elementsanalyse, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Einheit zur Ablenkung des Laserstrahls und/oder Mittel zur Vermessung der Probenoberfläche quer zur Bewegungsrichtung des Messobjekts vorgesehen sind
- 20

1/6

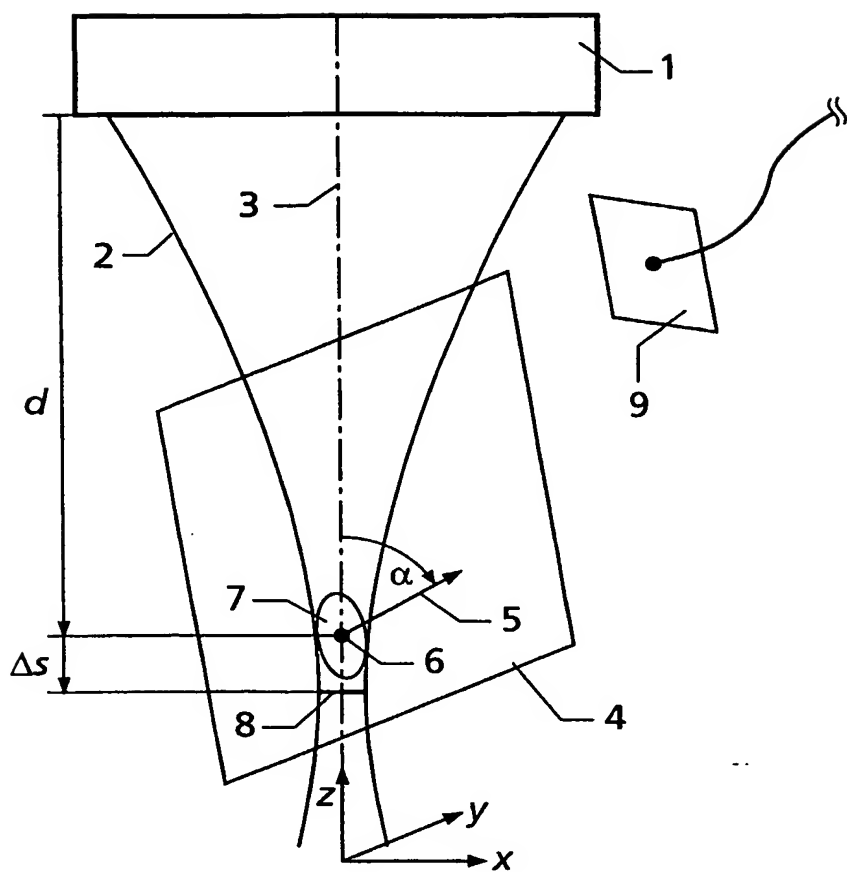


Fig. 1

2/6

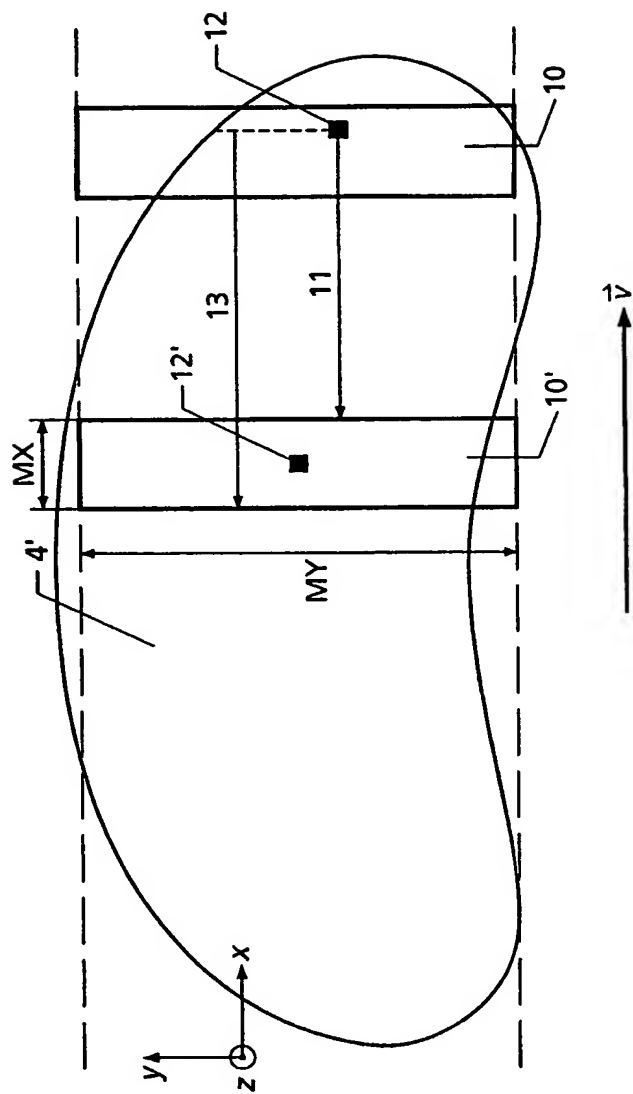


Fig. 2

3/6

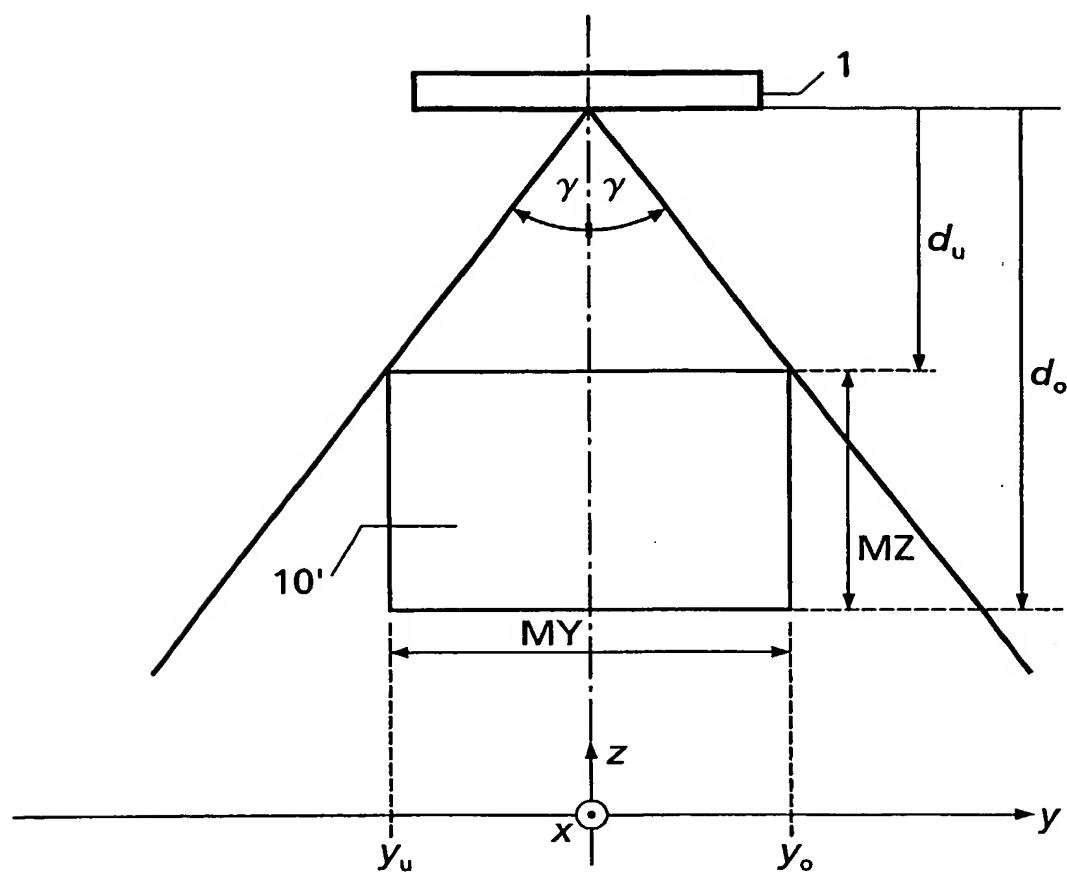


Fig. 3

4/6

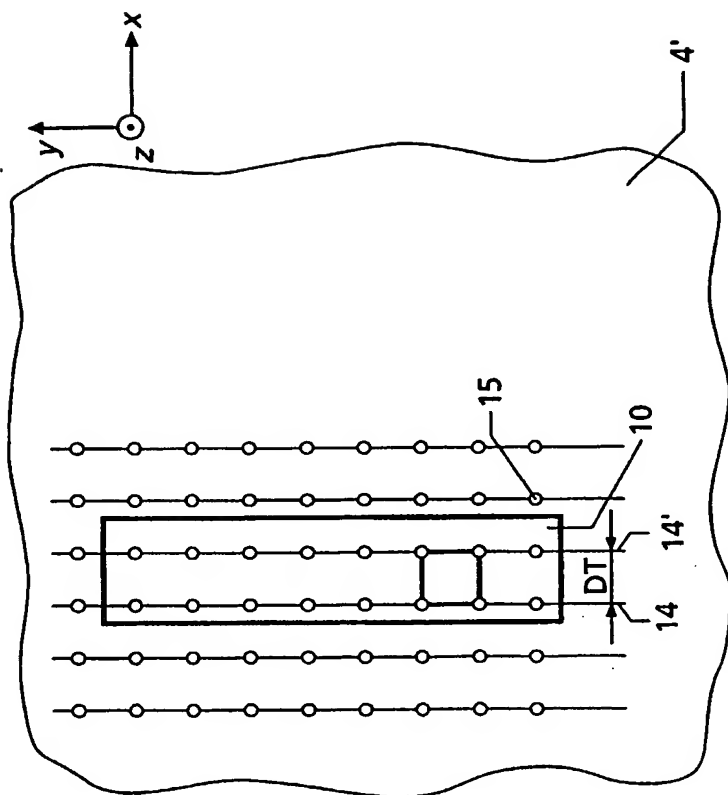


Fig. 4b

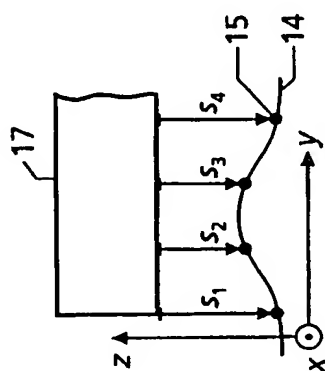


Fig. 4a

5/6

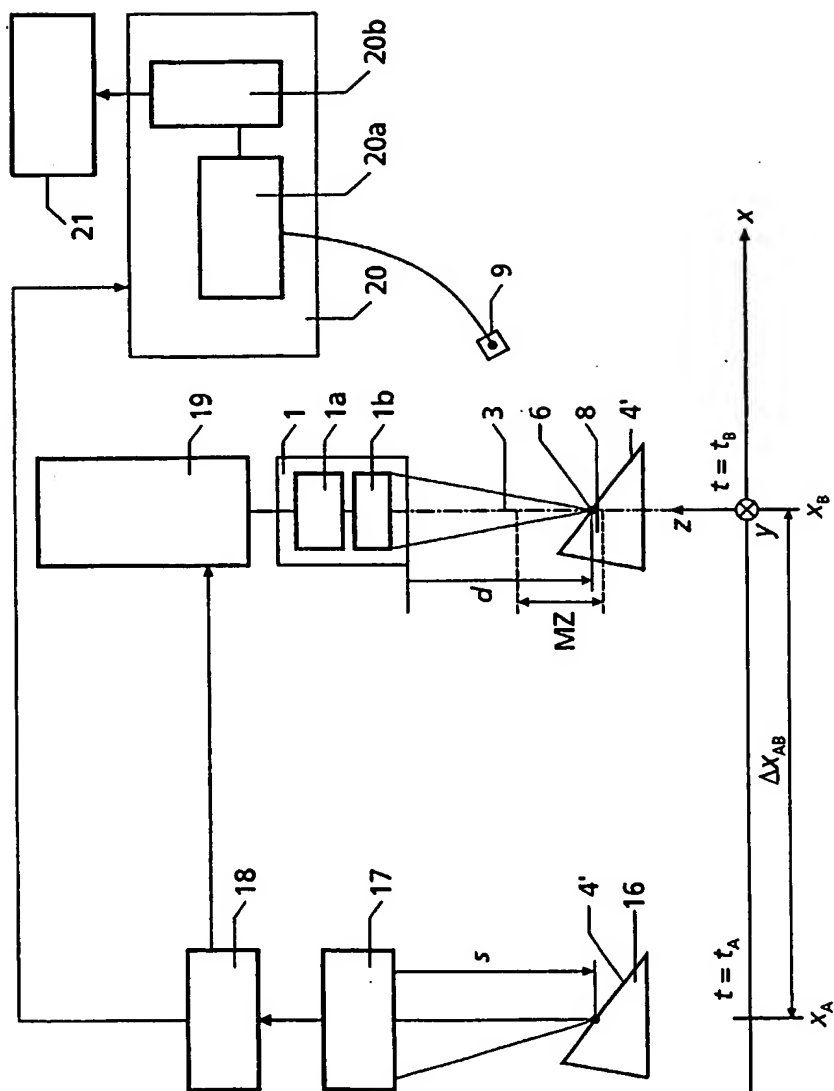


Fig. 5

6/6

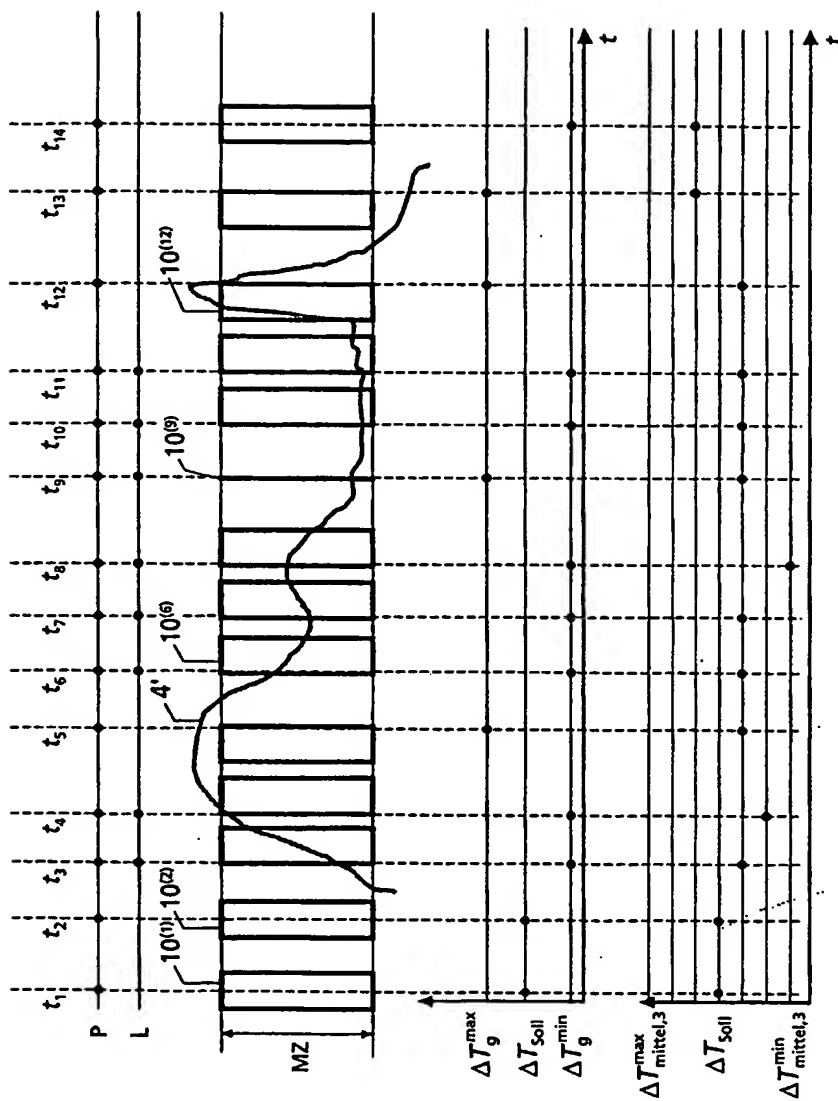


Fig. 6

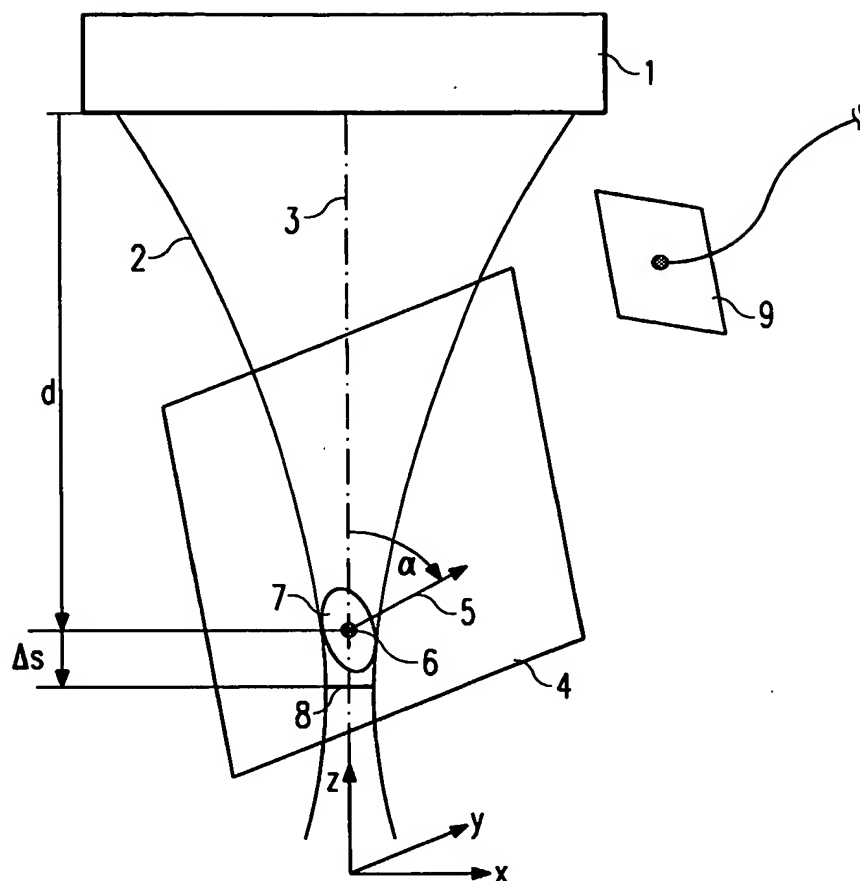


Fig. 1
Stand der Technik

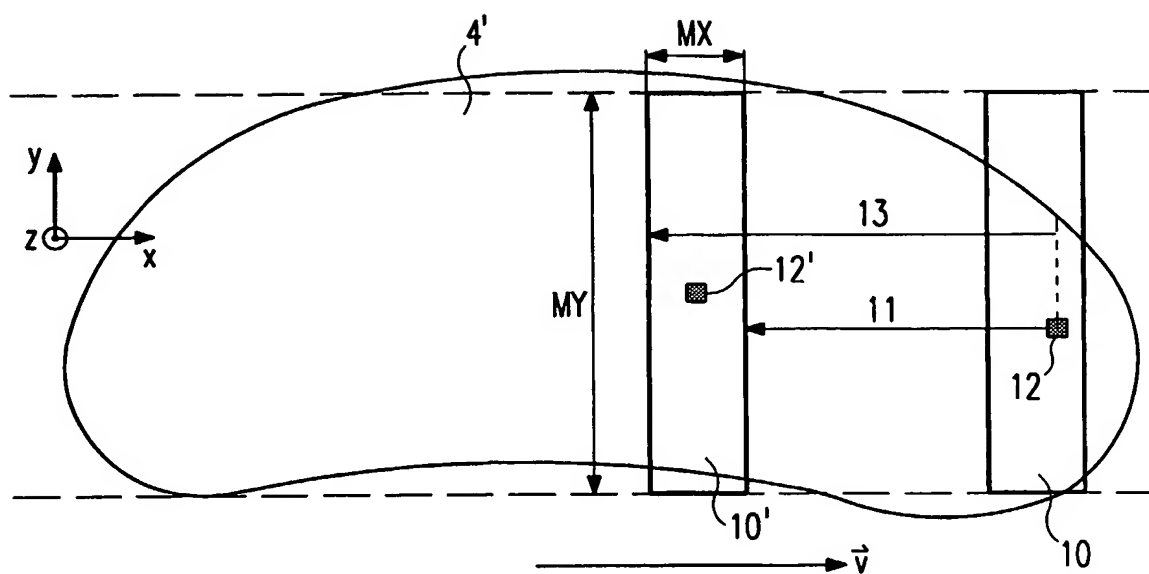


Fig. 2

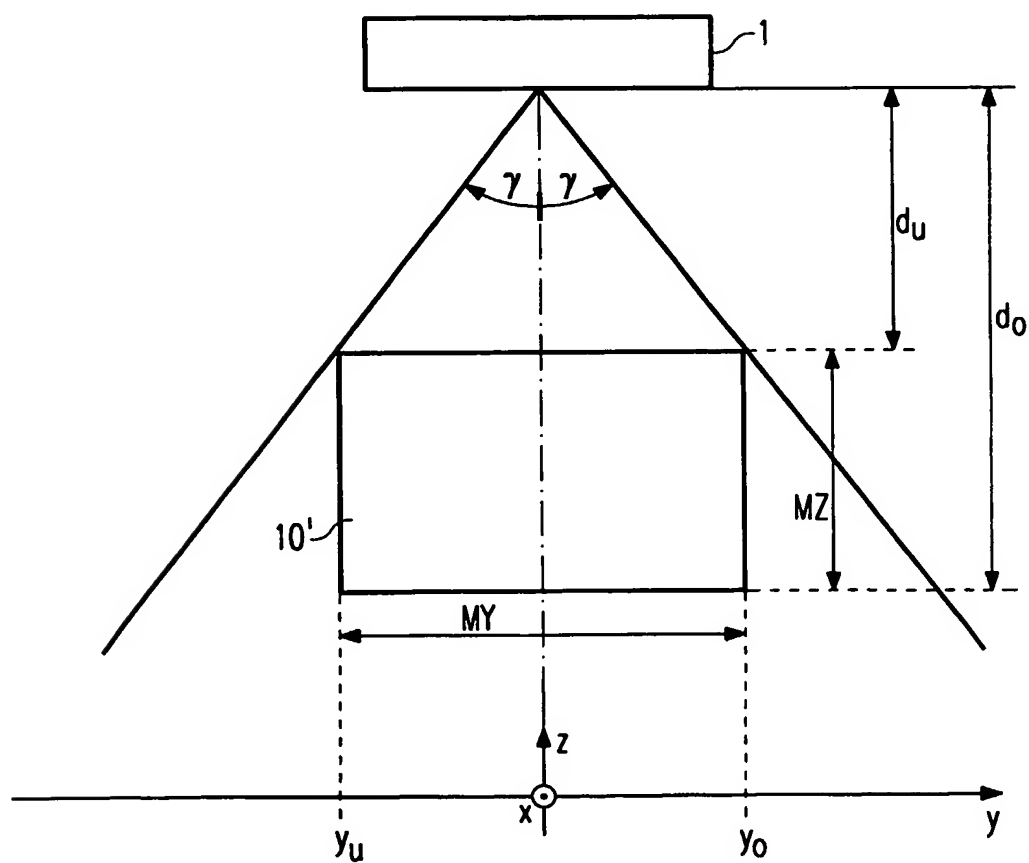


Fig. 3

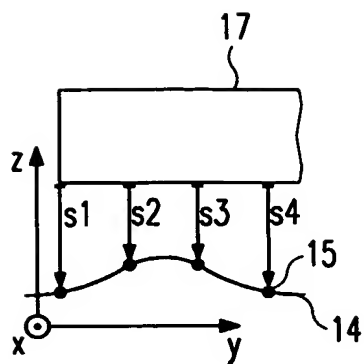


Fig. 4a

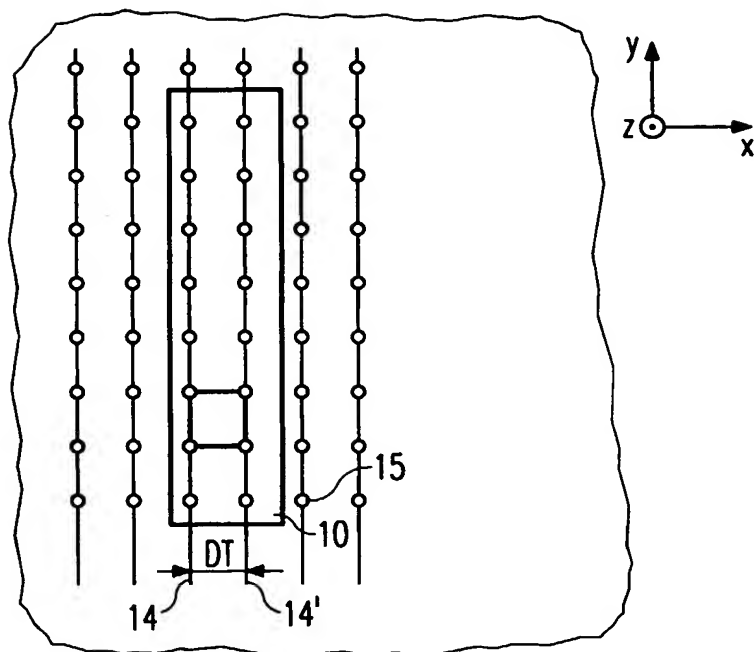


Fig. 4b

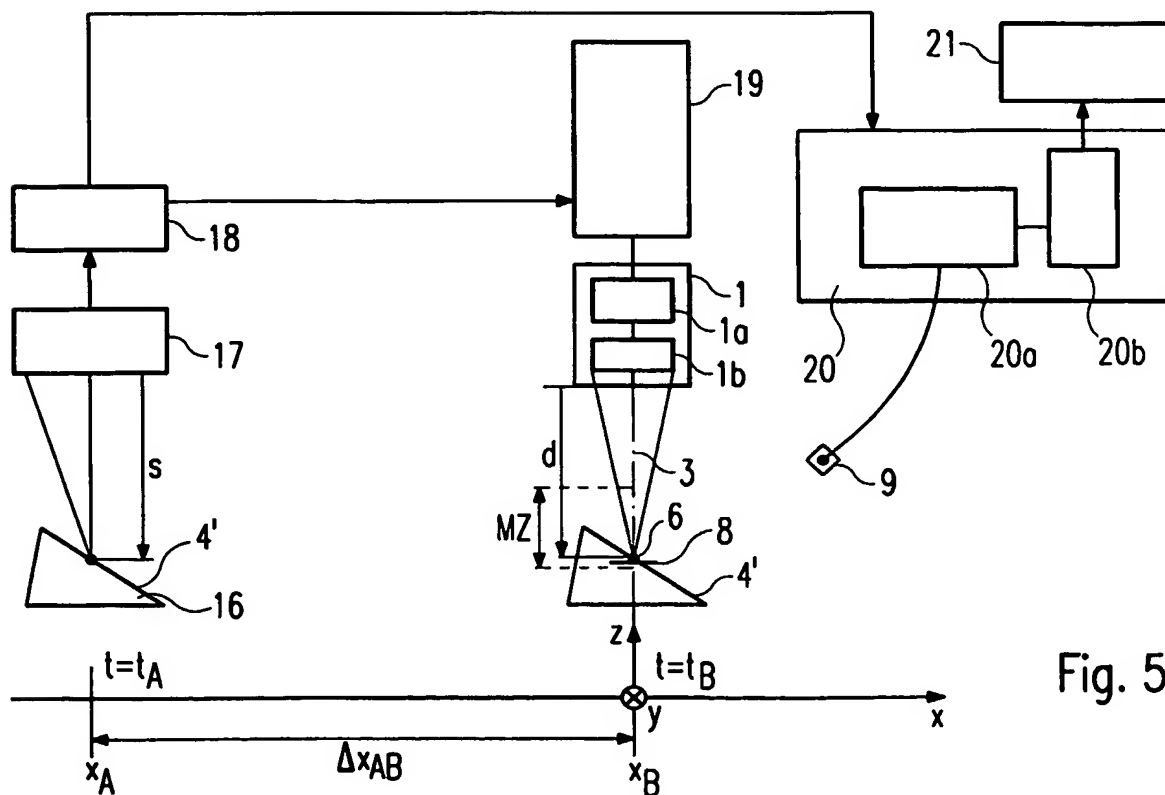


Fig. 5

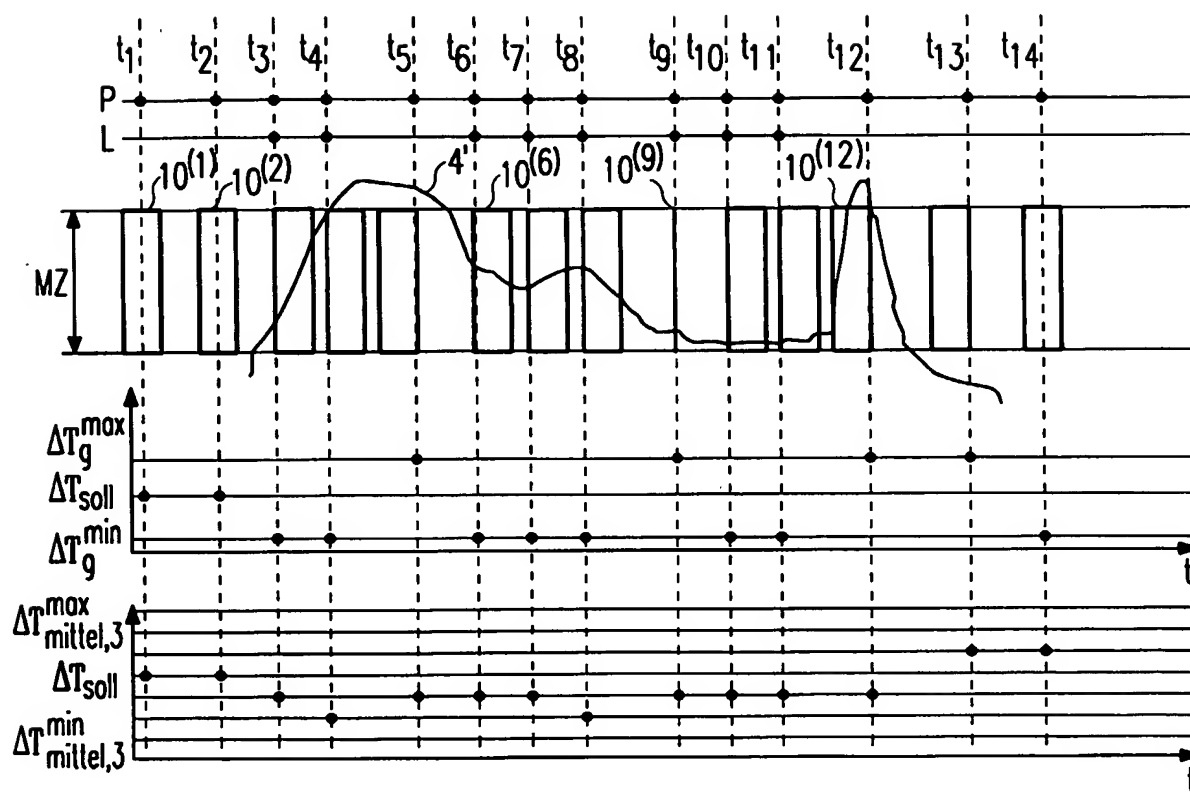


Fig. 6

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Januar 2004 (08.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/003528 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: G01N 21/71

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006705

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Juni 2003 (25.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 29 498.4 1. Juli 2002 (01.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E. V. [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NOLL, Reinhard [DE/DE]; REINHARD NOLL, Brandenhofer Weg 72, 52066 Aachen (DE). STEPPUTAT, Michael [DE/DE]; Krätzstrasse 6, 83313 Siegsdorf (DE).

(74) Anwalt: GAGEL, Roland; Landsbergerstrasse 480a, D-81241 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 23. Dezember 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR CARRYING OUT EMISSION SPECTROMETRY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG DER EMISSIONSSPEKTROMETRIE

(57) Abstract: The invention relates to a method and a device for carrying out emission spectroscopy, in particular laser emission spectroscopy. According to said method, a pulsed laser beam is automatically focussed on a workpiece to generate a laser-induced plasma, the radiation emitted from the plasma is detected and an elemental analysis is performed using the captured radiation spectrum. The invention is characterised in that a laser beam impingement is carried out with a variable pulse interval ΔT , that prior to the plasma generation, additional geometric parameters P 1, P 2 .. PN of a potential measurement location on the workpiece surface, in addition to the distance d of the autofocus lens from said workpiece surface are determined and in that an elemental analysis is only performed for the potential measurement locations, at which at least one of the additional geometric parameters lies within a predefined tolerance range [T1..T2].

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Durchführung der Emissionsspektroskopie, insbesondere der Laser-Emissionsspektroskopie, bei dem ein gepulster Laserstrahl zur Generierung eines laserinduzierten Plasmas automatisch auf ein Werkstück fokussiert wird, und bei dem die vom Plasma emittierte Strahlung detektiert und mit dem erfassten Strahlungsspektrum eine Elementanalyse durchgeführt wird. Die vorgeschlagenen Verbesserungen bestehen zum einen darin eine Laserstrahlbeaufschlagung mit variablem Pulsabstand ΔT vorzunehmen, um zum anderen darin, vor der Plasma-Generierung neben dem Abstand d der Autofokussieroptik zur Werkstückoberfläche zusätzliche Geometrie-Parameter P 1, P 2 .. PN eines potentiellen Messortes auf der Werkstückoberfläche zu bestimmen, und nur für diejenigen potentiellen Messorte eine Elementanalyse durchzuführen, bei denen sich mindestens einer der zusätzlichen Geometrie-Parameter innerhalb eines vorgegebenen Toleranzbereichs [T 1. . T 2] befindet.

WO 2004/003528 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/06705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G01N21/71

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	STEPPUTAT M ET AL: "High-Speed Detection of Additives in Technical Polymers with Laser-Induced Breakdown Spectrometry" VDI-BERICHTE, ANWENDUNGEN UND TRENDS IN DER OPTISCHEN ANALYSENMESSTECHNIK, vol. 1667, 2002, pages 35-40, XP001155758 Frankfurt, 26.-27.02.2002 cited in the application	1,4,8,9
Y	* Seiten 36-38 *	10-13
X		17
A	DE 41 28 176 A (BLOHM & VOSS INT) 25 February 1993 (1993-02-25) the whole document	1,8,17
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 February 2004

Date of mailing of the international search report

27. 05. 2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoogen, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/06705

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 702 550 A (JOGWICH MARTIN ET AL) 30 December 1997 (1997-12-30) * Spalte 5, Zeile 12 - Spalte 6, Zeile 35 *	1,6,7,17
Y	US 5 042 947 A (POETZSCHKE MANFRED ET AL) 27 August 1991 (1991-08-27) * Spalte 3, Zeilen 7-33; Spalte 4, Zeilen 30-52 *	10-12
Y	DE 44 26 475 A (HOHLA KRISTIAN) 23 February 1995 (1995-02-23) * Spalte 2, Zeile 62 - Spalte 3, Zeile 12; Spalte 3, Zeilen 54-59 *	10,11,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 03/06705

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest



The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.



No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box II

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-9 and 17

Method and device for performing emission spectrometry, wherein a pulsed laser beam is automatically focussed on a workpiece to generate a plasma, the radiation emitted by the plasma is detected and an element analysis is carried out on the detected radiation spectrum, and wherein before the plasma is generated the distance between the auto-focussing optical system and the workpiece surface is determined together with other geometrical parameters of a potential measuring point on the workpiece surface, and the element analysis is only carried out for measuring points for which at least one of the other geometrical parameters is within a specified tolerance range.

2. Claims 10-16

Method and device for performing emission spectrometry, wherein a pulsed laser beam is automatically focussed on a workpiece to generate a plasma, the radiation emitted by the plasma is detected and an element analysis is carried out on the detected radiation spectrum, and wherein the laser beam is applied with a variable pulse interval.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/06705

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4128176	A	25-02-1993	DE 4128176 A1	25-02-1993
US 5702550	A	30-12-1997	EP 0652430 A1	10-05-1995
			DE 69327463 D1	03-02-2000
			DE 69327463 T2	20-07-2000
			ES 2142839 T3	01-05-2000
			JP 7167785 A	04-07-1995
			US 5537207 A	16-07-1996
US 5042947	A	27-08-1991	DE 3718672 A1	15-12-1988
			AT 63641 T	15-06-1991
			AU 598133 B2	14-06-1990
			AU 1732588 A	08-12-1988
			CA 1329327 C	10-05-1994
			DE 3862809 D1	20-06-1991
			EP 0293983 A1	07-12-1988
			GR 3002025 T3	30-12-1992
			JP 2620805 B2	18-06-1997
			JP 63311150 A	19-12-1988
			MX 171103 B	30-09-1993
DE 4426475	A	23-02-1995	DE 4426475 A1	23-02-1995

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 03/06705

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G01N21/71

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	STEPPUTAT M ET AL: "High-Speed Detection of Additives in Technical Polymers with Laser-Induced Breakdown Spectrometry" VDI-BERICHTE, ANWENDUNGEN UND TRENDS IN DER OPTISCHEN ANALYSENMESSTECHNIK, Bd. 1667, 2002, Seiten 35-40, XP001155758 Frankfurt, 26.-27.02.2002 in der Anmeldung erwähnt	1,4,8,9
Y	* Seiten 36-38 *	10-13
X		17
A	DE 41 28 176 A (BLOHM & VOSS INT) 25. Februar 1993 (1993-02-25) das ganze Dokument	1,8,17
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Februar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27. 05. 2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoogen, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 702 550 A (JOGWICH MARTIN ET AL) 30. Dezember 1997 (1997-12-30) * Spalte 5, Zeile 12 – Spalte 6, Zeile 35 *	1,6,7,17
Y	US 5 042 947 A (POETZSCHKE MANFRED ET AL) 27. August 1991 (1991-08-27) * Spalte 3, Zeilen 7-33; Spalte 4, Zeilen 30-52 *	10-12
Y	DE 44 26 475 A (HOHLA KRISTIAN) 23. Februar 1995 (1995-02-23) * Spalte 2, Zeile 62 – Spalte 3, Zeile 12; Spalte 3, Zeilen 54-59 *	10,11,13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/06705

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☒ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-9,17

Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung der Emissionsspektrometrie, bei dem ein gepulster Laserstrahl zur Generierung eines Plasmas automatisch auf ein Werkstück fokussiert, die vom Plasma emittierte Strahlung detektiert und mit dem erfassten Strahlungsspektrum eine Elementanalyse durchgeführt wird, wobei vor der Plasmagenerierung neben dem Abstand der Autofokussieroptik von der Werkstückoberfläche zusätzliche Geometrieparameter eines potentiellen Messortes auf der Werkstückoberfläche bestimmt werden und nur für die Messorte, bei denen sich mindestens einer der zusätzlichen Geometrieparameter innerhalb eines vorgegebenen Toleranzbereichs befindet, eine Elementanalyse durchgeführt wird.

2. Ansprüche: 10-16

Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung der Emissionsspektrometrie, bei dem ein gepulster Laserstrahl zur Generierung eines Plasmas automatisch auf ein Werkstück fokussiert, die vom Plasma emittierte Strahlung detektiert und mit dem erfassten Strahlungsspektrum eine Elementanalyse durchgeführt wird, wobei die Laserstrahlbeaufschlagung mit variablem Pulsabstand erfolgt.

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 03/06705

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4128176	A	25-02-1993	DE 4128176 A1	25-02-1993
US 5702550	A	30-12-1997	EP 0652430 A1	10-05-1995
			DE 69327463 D1	03-02-2000
			DE 69327463 T2	20-07-2000
			ES 2142839 T3	01-05-2000
			JP 7167785 A	04-07-1995
			US 5537207 A	16-07-1996
US 5042947	A	27-08-1991	DE 3718672 A1	15-12-1988
			AT 63641 T	15-06-1991
			AU 598133 B2	14-06-1990
			AU 1732588 A	08-12-1988
			CA 1329327 C	10-05-1994
			DE 3862809 D1	20-06-1991
			EP 0293983 A1	07-12-1988
			GR 3002025 T3	30-12-1992
			JP 2620805 B2	18-06-1997
			JP 63311150 A	19-12-1988
			MX 171103 B	30-09-1993
DE 4426475	A	23-02-1995	DE 4426475 A1	23-02-1995